

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-284357

(43)Date of publication of application : 08.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/42
B22F 1/00
B22F 1/02
H01M 4/24

(21)Application number : 03-072336

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

SANYO EXCEL KK

TOHO AEN KK

(22)Date of filing : 12.03.1991

(72)Inventor : TADA KINYA

KURIMURA MASAACK

YANO MUTSUMI

MIENO EIICHIRO

SEKIGUCHI WATARU

NAKAGAWA JUNZO

AKAZAWA TAKANORI

(54) ZINC ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of corrosion resistance and discharge performance as a battery even making zinc alloy powder non-amalgamated by using the zinc alloy powder, in which indium is added on its surface and bulk specific gravity is adjusted, as a cathode active material.

CONSTITUTION: Mercury-free zinc alloy powder, in which a given quantity of indium is added on its surface and bulk specific gravity is made 0.29-3.50(g/cm²), is used as a cathode active material of a zinc alkaline battery. This improves discharge performance with hydrogen overvoltage on the zinc alloy powder surface increased to restrain gas generation due to corrosion during preservation as a battery, and also with contact among zinc alloy powder particles bettered. A preferable range is 0.05-0.80wt.% for an indium addition ratio, 0.01-0.10wt.% for lead, 0.005-0.05wt.% for bismuth, and 0.01-0.05wt.% for aluminum. This can obtain a battery, having excellent corrosion resistance and discharge performance as the battery, regardless of containing no mercury.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-284357

(43) 公開日 平成4年(1992)10月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/42		8222-4K		
B 2 2 F 1/00	R	7803-4K		
1/02	A	7803-4K		
H 0 1 M 4/24	H	8222-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-72336	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月12日	(71) 出願人	000177081 三洋エクスセル株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
		(71) 出願人	000221786 東邦亜鉛株式会社 東京都中央区日本橋3丁目12番2号
		(72) 発明者	多田 欣也 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(74) 代理人	井理士 塩田 法明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛アルカリ電池

(57) 【要約】

【目的】 無汞化亜鉛合金粉末を陰極活物質として用い、耐食性及び及び電池としての放電性能を劣化させることのない亜鉛アルカリ電池を提供すること。

【構成】 所定量のインジウムを表面に添加し、密度を2.90～3.50 (g/cm³) とした無汞化亜鉛合金粉末を陰極活物質として用いる。

(2)

特開平4-284357

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定量のインジウムを表面に添加し、嵩比重を2.90～3.50 (g/cm³)とした無汞化亜鉛合金粉末を陰極活物質として用いることを特徴とする亜鉛アルカリ電池。

【請求項2】 インジウムを表面に添加する前の亜鉛合金粉末が、不可避不純物以外に、所定量の鉛、所定量の鉛とビスマス又は所定量の鉛とアルミニウムを含有している請求項1記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項3】 インジウムを表面に添加した亜鉛合金粉末全体の中に、不可避不純物以外では、インジウムが0.05～0.80重量%、鉛が0.01～0.10重量%含有されている請求項1又は2記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項4】 インジウムを表面に添加した亜鉛合金粉末全体の中に、ビスマスが0.005～0.05重量%含有されている請求項3記載の亜鉛アルカリ電池。

【請求項5】 インジウムを表面に添加した亜鉛合金粉末全体の中に、アルミニウムが0.01～0.05重量%含有されている請求項3記載の亜鉛アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、陰極活物質として亜鉛合金粉末、電解液としてアルカリ電解液、陽極活物質として二酸化マンガ、酸化銀、酸素、水酸化ニッケル等を用いた亜鉛アルカリ電池、更に詳しくは、陰極活物質である亜鉛合金粉末を改良した亜鉛アルカリ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の亜鉛アルカリ電池に共通した問題点として、保存中における陰極亜鉛の電解液による腐食が挙げられる。その対策としては、亜鉛に5～10重量%程度の水銀を添加して水素過電圧を高めた汞化亜鉛粉末を陰極亜鉛として用い、実用的に問題のない程度にその腐食を抑制することが工業的手段として行なわれてきた。

【0003】しかし、近年、低公害化の為に、電池内の含有水銀を低減させることが、社会的なニーズとして高まり、種々の研究がなされ、今日、例えば、亜鉛中に鉛やアルミニウムを含有させた亜鉛合金をインジウム-水銀合金にて汞化し、含有される水銀を0.6重量%程度に低減させた汞化亜鉛合金粉末(特公平1-42114号)等が用いられるようになった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、水銀による環境汚染が問題となり、水銀を全く含まない電池の開発が強く期待されるようになった。前記特公平1-42114号提案の汞化亜鉛合金粉末は、更に水銀含有率を減少させることもある程度は見込めるものの、無汞化とした場合には陰極亜鉛の腐食及び電池としての

放電性能の点で問題がある。従って、未だ水銀による環境汚染問題が存続している。また、環境問題に加えて資源問題を考えるならば、使用済電池から亜鉛等を再生することが望ましいが、亜鉛に水銀が随伴していると、再生工程に於ける水銀対策が問題となる。

【0005】本発明は、このような問題点を解決する為のもので、亜鉛合金粉末を無汞化としても耐食性及び及び電池としての放電性能を劣化させることのない亜鉛アルカリ電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段と作用】本発明者等は、この目的に沿って鋭意研究した結果、インジウムを表面に添加し、嵩比重を調節した亜鉛合金粉末を陰極活物質として使用することにより無汞化でも、耐食性及び電池としての放電性能上問題のない亜鉛アルカリ電池が提供できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、亜鉛アルカリ電池の陰極活物質として、所定量のインジウムを表面に添加し、嵩比重を0.29～3.50 (g/cm³)とした無汞化亜鉛合金粉末を使用することにより上記課題を解決したものである。

【0008】インジウムを亜鉛合金粉末表面に添加することによる作用は不明であるが、推定するに、①亜鉛合金粉末表面の水素過電圧を高めて、電池として保存中の腐食によるガス発生を抑制する作用と、②亜鉛合金粉末粒子間の接触を良好にして、放電性能を良好ならしめる作用とがあると考えられる。

【0009】亜鉛合金粉末の嵩比重は2.90～3.50 (g/cm³)の範囲が好ましい。これは、亜鉛合金粉末の嵩比重が2.90 (g/cm³)未満になるとガス発生抑制効果が少なくなり、亜鉛合金粉末の嵩比重が3.50 (g/cm³)を越えると放電性能が低下するからである。

【0010】ここで、亜鉛合金粉末の嵩比重が2.90 (g/cm³)未満でガス発生抑制効果が少なくなるのは、亜鉛合金粉末の粒子形状が針状に近くなって比表面積が大きくなり、反応性が良くなり過ぎるからと考えられる。また、亜鉛合金粉末の嵩比重が3.50 (g/cm³)を越えると放電性能が低下するのは、亜鉛合金粉末の粒子形状が球状に近くなって比表面積が小さくなり、反応性が低くなり過ぎるからと考えられる。

【0011】また、亜鉛合金粉末へのインジウムの添加量は0.05～0.80重量%が好ましい。インジウムの添加量がこの範囲にある場合は、上記①の作用により電池として保存中における腐食によるガス発生が抑制されるが、インジウムの添加量が0.05重量%未満、或いは0.80重量%を越えると、このガス発生を抑制する効果が低下するからである。

【0012】また、前記亜鉛合金粉末の合金成分のうちで、不可避不純物及びインジウム以外に、所定量の鉛、

(3)

特開平4-284357

3

所定量の鉛とビスマス又は所定量の鉛とアルミニウムを含有させると、本発明の効果を更に高めることができる。是等の合金成分の含有率としては、鉛が0.01～0.10重量%、ビスマスが0.005～0.05重量%、アルミニウムが0.01～0.05重量%の範囲が好ましい。

【0013】鉛及びビスマスは、上記の範囲内では亜鉛の水素過電圧を高めてガス発生を抑制する効果を示すが、上記の範囲外ではその効果が低下する。アルミニウムは、亜鉛に合金化することにより、亜鉛合金粒子の表面を平滑化する効果があり、これによって反応性に関係する比表面積を減少させることとなり、ガス発生抑制効果を発揮せしめる。然し、上記の範囲外では、その効果が低下する。

【0014】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。なお、以下の図表中の数値に付する「%」は、特記しない限り全て重量%である。

【0015】亜鉛合金粉末の調製：純度99.995重量%以上の亜鉛地金を約500℃で熔融したもの、及びこれに鉛、ビスマス、アルミニウムを所定量添加して亜鉛合金熔湯を調製した。是等の熔湯を高圧ガスによる噴霧法により粉体化した。その後、該粉体を所定粒度に篩別して所定粒度の粉体を得た。

【0016】A. この篩別により所定粒度として亜鉛合金粉末の所定量とインジウム粒の所定量とを、加熱装置を備えた混合器に投入し、該混合器中を窒素雰囲気とし、180℃で1時間混合した。この操作により、融点156.4℃のインジウムを亜鉛合金粉末の粒子表面に付着させ、供試用の本発明用途の所定嵩比量を有する亜鉛合金粉末を得た。尚、嵩比量はJIS Z 2504の方法で測定確認した。

【0017】B. 同じく、篩別により所定粒度とした亜*

4

*鉛合金粉末の所定量をインジウム塩（硫酸インジウム等）の所定量を溶解させた水溶液中に投入し、30分間攪拌し、イオン置換法によってインジウムを亜鉛合金粉末の粒子表面に添加した。得られた亜鉛合金粉末を純水（イオン交換水）で水洗し、その後アセトンにて付着水を置換後、45℃で一昼夜乾燥して、供試用の本発明用途の所定嵩比量を有する亜鉛合金粉末を得た。

【0018】実施例・比較例の1：まず、本発明品の放電性能を調べるために、鉛、ビスマス、アルミニウムを含まない純度99.995重量%以上の純亜鉛粉末にインジウムを均一に合金化したもの（試料a）と、前記A. B. により亜鉛合金粉末の粒子表面にインジウムを添加した本発明用途の亜鉛合金粉末（試料b）と、従来から使用されているインジウム-水銀合金にて汞化した亜鉛合金粉末（インジウム0.02重量%、鉛0.05重量%、アルミニウム0.05重量%、水銀0.6重量%）（試料c）と、純亜鉛粉末（試料d）とを調製した。是等の試料の嵩比量は、いずれも3.2（g/cm³）となるように調製した。そして、是等の試料を用い、図7に示すLR6タイプの電池を作成し、その放電性能（3.9Ω、0.9V終止）を測定した。是等の測定結果を表1に示して比較する。

【0019】図7に於いて、1は陽極端子、2は陰極端子、3は封口体、4は陰極集電体、5は二酸化マンガンを黒鉛を混合して加圧成形した陽極活物質、6はセパレーター、7はKOHの40重量%水溶液に酸化亜鉛を飽和させた電解液をポリアクリル酸等によりゲル化して、このゲル中に亜鉛合金粉末又は純亜鉛粉末を分散させた陰極である。尚、試料a、b中のインジウム含有率は、一律0.10重量%とした。

【0020】

【表1】

	サンプル	放電持続時間（H）
試料b	本発明A.	5.22
試料b	本発明B.	5.22
試料a	純亜鉛-In均一合金	3.80
試料d	純亜鉛	2.80
試料c	汞化亜鉛合金	5.25

【0021】表1に示す結果から明らかなように、試料bのインジウムを亜鉛合金粉末の粒子表面に添加する本発明品用途のものを使用すると、試料cの従来から使用されているインジウム-水銀合金にて汞化した亜鉛合金

粉末を使用した場合と同等の放電性能を有していることが判る。また、インジウムの添加方式による差異（A. とB. との差異）は無い。試料dの純亜鉛粉末及び試料aの純亜鉛粉末にインジウムを均一に合金化したもの

(4)

特開平4-284357

5

は、放電性能が劣っている。

【0022】実施例・比較例の2：次に、鉛含有率0.01重量%、インジウム含有率0.05重量%の本発明品用途の供試亜鉛合金粉末の嵩比重を従水準に変化させてガス発生試験及びLR6タイプの電池を作成して60℃にて1カ月保存後の放電性能（3.9Ω、0.9V終止）試験を行なった。ガス発生試験は、電解液として、濃度40重量%のKOH水溶液に酸化亜鉛を飽和させたもの5mlに対して供試亜鉛合金粉末を夫々10gを浸漬して60℃で30日間保持した際のガス発生量を求めた。その結果を図1に示す。また、放電性能試験の結果を図2に示す。比較の為、実施例・比較例の1の場合と同様に、試料cの亜鉛合金粉末（嵩比重3.2g/cm³）に就いても同様の試験を行なった。その結果を、併せて、図1及び図2に示す。

【0023】図1から明らかなように、嵩比重2.90以上に於いてガス発生抑制効果が良好である。また、図2から明らかなように、嵩比重3.50以下に於いて放電性能が良好である。結局、図1及び図2から判断するに、良好な嵩比重範囲は2.90～3.50g/cm³（表2）³）ということになる。この範囲に於いて放電性能は、*

6

*試料cの従来から使われている亜鉛合金粉末の場合に比較して遜色無しと言える。また、A、Bの差異も認められない。ガス発生抑制の点では試料cよりも劣っているが、それなりの効果が見られる。

【0024】実施例・比較例の3：そこで、更に、鉛のみ0.05重量%、又は鉛0.025重量%とビスマス0.05重量%、又は鉛0.025重量%とアルミニウム0.05重量%を合金組成とする本発明品用途の亜鉛合金粉末に就いて、前記実施例・比較例の2と同様のガス発生試験を行なった。その結果を表2に示す。また、インジウム添加率は一律0.1重量%とした。また、比較の為に、純亜鉛粉末の粒子表面にインジウムを添加してインジウム0.1重量%としたもの（試料1）、及び従来から使用されているインジウム-水銀合金にて亜鉛化した亜鉛合金粉末（試料c）に就いても同様のガス発生試験を行なった。併せて、その結果を表2に示して比較する。尚、供試亜鉛合金粉末の嵩比重は全て3.2（g/cm³）、インジウムの添加は全てAの方法である。

【0025】

【表2】

	サンプル	ガス発生量(ml/g日)
試料1	Zn-In(0.1%)	0.30
試料2	Zn-In(0.1%) - Pb(0.05%)	0.15
試料3	Zn-In(0.1%) - Pb(0.025%) - Bi(0.05%)	0.10
試料4	Zn-In(0.1%) - Pb(0.025%) - Al(0.05%)	0.10
試料5	亜鉛合金（試料c）	0.12

※試料2～4が本発明品である。

【0026】表2より明らかなように、純亜鉛粉末の粒子表面に単にインジウムを添加したものである試料1よりも、本発明品である試料2～4のZn-Pb、Zn-Pb-Bi又はZn-Pb-Alなる亜鉛合金粉末の粒子表面にインジウムを添加したものの方がガス発生抑制効果が高まり、試料5の従来からの亜鉛合金（試料c）の場合と同等であることが判る。

【0027】次に、インジウム、鉛、ビスマス及びアルミニウムの良好含有率を調べるために合金組成を多水準に変化させて、前記実施例・比較例の2と同様のガス発生試験を行なった。その結果を図3～図6に示す。尚、供試亜鉛合金粉末の嵩比重は、一律3.2（g/cm³）である。図3は、純亜鉛粉末の粒子表面にインジウムを多水準に変化させて添加したものである。図4は鉛の含有率を多水準に変化させたものであり、該亜鉛合金

粉末の粒子表面に添加したインジウムは一律0.1重量%である。図5はビスマスの含有率を多水準に変化させたものであり、鉛は一律0.05重量%とし、該亜鉛合金粉末の粒子表面に添加したインジウムは一律0.1重量%である。図6はアルミニウムの含有率を多水準に変化させたものであり、鉛は一律0.05重量%とし、該亜鉛合金粉末の粒子表面に添加したインジウムは一律0.1重量%である。

【0028】図3～図6に示した結果より明らかなように、インジウム添加率は、0.05～0.80重量%、鉛は、0.01～0.10重量%、ビスマスは0.005～0.05重量%、アルミニウムは0.01～0.05重量%が良好範囲であることが判る。

【0029】以上の説明から明らかなように、本発明による亜鉛アルカリ電池は、水銀を全く含んでいないにも

(5)

特開平4-284357

7

8

かゝらず、耐食性及び及び電池としての放電性能に優れ、電池としての実用上全く遜色が無い。従って、環境衛生上、及び資源リサイクル上、奇与する所多大のものがあ

【図面の簡単な説明】

【図1】亜鉛合金粉末の比重とガス発生量との関係を示すグラフである。

【図2】亜鉛合金粉末の比重と放電持続時間との関係を示すグラフである。

【図3】インジウム添加率とガス発生量との関係を示す 10 グラフである。

【図4】鉛含有率とガス発生量との関係を示すグラフである。

【図5】ヒスマス含有率とガス発生量との関係を示すグ

ラフである。

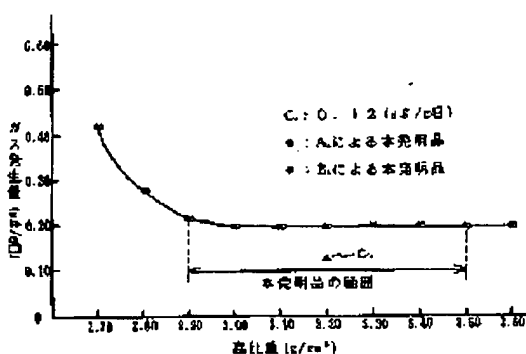
【図6】アルミニウム含有率とガス発生量との関係を示すグラフである。

【図7】LR6タイプの無鉛アルカリ電池の縦断面図である。

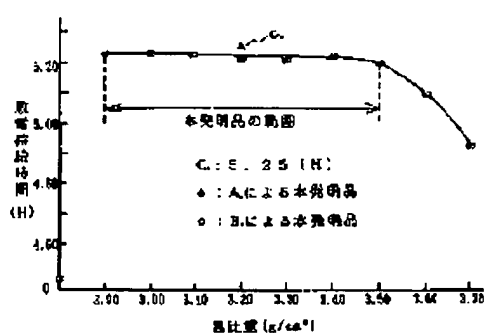
【符号の説明】

- 1 陽極缶
- 2 陰極端子
- 3 封口体
- 4 陰極集電体
- 5 陽極活物質
- 6 セパレーター
- 7 ゲル状陰極

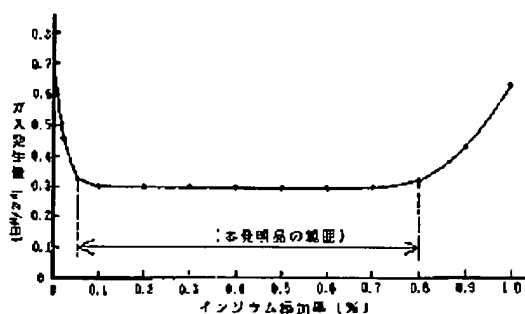
【図1】



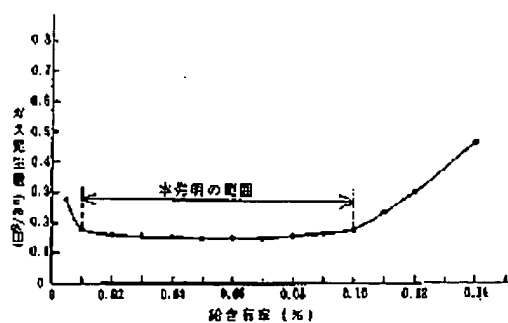
【図2】



【図3】



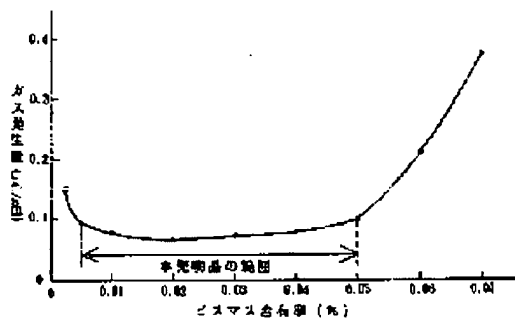
【図4】



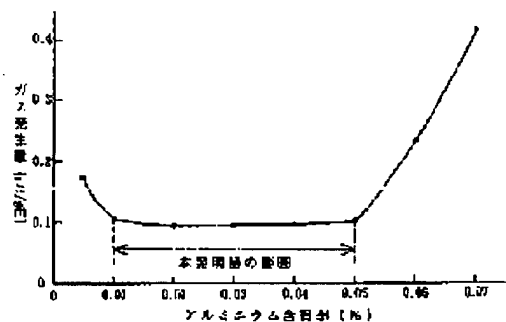
(6)

特開平4-284357

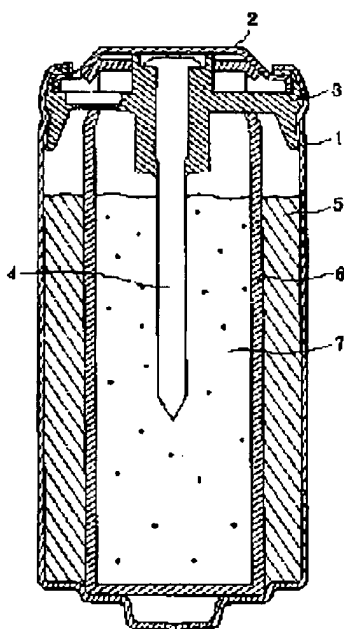
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 栗村 正明

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
エクセル株式会社内

(72)発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 三並野 栄一郎

群馬県安中市宿1443番地 東邦亜鉛株式
会社技術研究所内

(72)発明者 関口 亘

群馬県安中市宿1443番地 東邦亜鉛株式
会社技術研究所内

(72)発明者 中川 淳三

群馬県安中市宿1443番地 東邦亜鉛株式
会社技術研究所内

(72)発明者 赤沢 隆則

群馬県安中市宿1443番地 東邦亜鉛株式
会社技術研究所内